

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number : 03-244665

(43) Date of publication of application : 31.10.1991

(51) Int.CI. C08L101/02
C08K 5/11

(21) Application number : 02-041098 (71) Applicant : NIPPON SHOKUBAI KAGAKU
KOGYO CO LTD

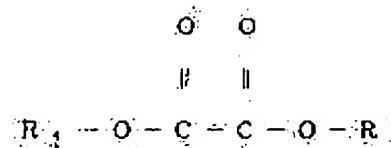
(22) Date of filing : 23.02.1990 (72) Inventor : SAEKI KOICHIRO
NAGAOKA KOJI
AKASAKI KAZUMOTO

(54) CURABLE RESIN COMPOSITION

(57) Abstract:

PURPOSE: To form the title resin composition which is not affected by moisture, water, etc., and is excellent in workability, reactivity, weatherability, etc., by using, as essential constituents, a dialkyl oxalate and an amino polymer having active hydrogen atoms, modified with, e.g. hydrazine hydrate.

CONSTITUTION: An amino polymer having active hydrogen atoms, modified with hydrazine hydrate or a hydrazine derivative containing a plurality of hydrazine residues, is produced by, e.g. reacting a polymer containing amido or ester groups (e.g. an acrylamide/methyl acrylate copolymer) with hydrazine hydrate. This polymer and a dialkyl oxalate of the formula (wherein R1 is 1-8C lower alkyl) are used as essential constituents to produce a curable resin composition. This composition is suitably used as a paint, an adhesive, a surface treating agent, a molding material, etc.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

特許公報

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A) 平3-244665

⑬ Int. Cl.⁵
C 08 L 101/02
C 08 K 5/11

識別記号 KAT 庁内整理番号 8016-4 J

⑭ 公開 平成3年(1991)10月31日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全6頁)

⑮ 発明の名称 硬化性樹脂組成物

⑯ 特願 平2-41098

⑰ 出願 平2(1990)2月23日

⑱ 発明者 佐伯 康一郎 神奈川県川崎市川崎区千鳥町14番1号 日本触媒化学工業株式会社川崎研究所内

⑲ 発明者 長岡 宏司 神奈川県川崎市川崎区千鳥町14番1号 日本触媒化学工業株式会社川崎研究所内

⑳ 発明者 赤崎 一元 神奈川県川崎市川崎区千鳥町14番1号 日本触媒化学工業株式会社川崎研究所内

㉑ 出願人 日本触媒化学工業株式会社 大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号

明細書

3. 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明は(a)ヒドラジンヒドロートまたはこれに代表される少なくとも2個のヒドラジン残基を含有するヒドラジン誘導体によって変性された活性水素を有するアミノ基含有ポリマーと(b)アミノ基と交換反応する活性エステル基を有するシユウ酸ジアルキルを必須成分とすることを特徴とする硬化性樹脂組成物に関するものである。

1. 発明の名称

硬化性樹脂組成物

2. 特許請求の範囲

(1) (a) ヒドラジンヒドロートまたはこれに代表される少なくとも2個のヒドラジン残基を含有するヒドラジン誘導体によって変性された活性水素を有するアミノ基含有ポリマーおよび、

(b) 一般式(I)

O O

|| ||

R₁-O-C-C-O-R₁ (I)

(式中、R₁は炭素原子1~8の低級アルキル基より成る群より選ばれる。)で表示されるシユウ酸ジアルキルを必須成分とすることを特徴とする硬化性樹脂組成物。

[従来の技術]

従来より、硬化性樹脂組成物としては、ポリエスチルポリオールやアクリルポリオール等の多価アルコール化合物と多価イソシアネート化合物との硬化性樹脂組成物や、ポリアミンやポリアミドアミン等の多価アミン化合物とエポキシ樹脂との硬化性樹脂組成物が、塗料、接着剤、表面処理剤、成型物、発泡樹脂等多岐用途に利用されている。又、最近特開昭61-23615号等に記載されているポリアミンやポリアミドアミン等の多価ア

△(ア) 9

特開平3-244665 (2)

ミン化合物と多価アクリロイル基とのマイケル付加的な硬化性樹脂組成物や、米国特許第4415250号等に記載されている多価アミン化合物とシユウ酸ジアルキルとの硬化性樹脂組成物が提案されている。

〔発明が解決しようとする問題点〕

しかし、多価アルコール化合物と多価イソシアネート化合物との硬化性樹脂組成物においては、その反応性、耐候性、汎用性等の特徴はあるものの、イソシアネート化合物の毒性の問題、水と反応するため基本的には水系で使用できないという問題及び、溶剤系又は無溶剤系で使用する場合でも、水、湿気等によるイソシアナート化合物の副反応をおさえるための管理上の問題があり、これらの問題点は未だ解決されていない。多価アミン化合物とエポキシ樹脂との硬化性樹脂組成物においては、その反応性、耐薬品性、汎用性等の特徴はあるものの耐候性、低温硬化性等に問題がある。多価アミン化合物と多価アクリロイル基とのマイ

ケル付加的な硬化性樹脂組成物においては、低温硬化性、耐候性等においては性能は優れているものの、耐薬品性、光沢等に問題がある。ポリアミンやポリアミドアミン等の多価アミン化合物とシユウ酸ジアルキルとの硬化性樹脂組成物においては、オリゴマーとモノマーの反応のため分子量の立ち上がりが遅く、所定物性の発現が遅い等の問題点があり、これを改良するために、無水マレイン酸のような共重合性酸無水物と、他の共重合性单量体とのコポリマーをポリアミン変成した多価アミン化合物とシユウ酸ジアルキルとの硬化性樹脂組成物が提案されているが、酸無水物基を含んだコポリマーは、重合率があがらないために、結果的には所定物性の発現が遅い等の問題点および、残存カルボキシル基との内部塩が生成し硬化反応が遅くなるという問題点があった。

〔問題点を解決するための手段〕

本発明者らは、多価アルコール化合物と多価イソシアネート化合物との硬化性樹脂組成物や、多

価アミン化合物とエポキシ樹脂との硬化性樹脂組成物や、多価アミン化合物と多価アクリロイル基とのマイケル付加的な硬化性樹脂組成物に見られるような上記問題点の無い硬化性樹脂組成物を開発すべく、多価アミン化合物とシユウ酸ジアルキルの硬化性樹脂組成物に注目し、鋭意検討した結果、本発明に到達した。

すなわち、本発明は、

(a) ヒドラジンヒドラーまたはこれに代表される少なくとも2個のヒドラジン残基を含有するヒドラジン誘導体によって変性された活性水素を有するアミノ基含有ポリマーおよび、(b) 一般式(I)



(式中、R₁は炭素原子1~8の低級アルキル基より成る群より選ばれる。)で表示されるシユウ酸ジアルキルを必須成分とすることを特徴とする硬化性樹脂組成物に関するものである。

更に詳しくは、本発明に用いる(a)ヒドラジンヒドラーまたはこれに代表される少なくとも2個のヒドラジン残基を含有するヒドラジン誘導体によって変性されたアミノ基含有ポリマーとは、例えば特開昭62-72742号等または特公昭62-4047号等に記載されているアミド基またはエステル基を含有するポリマーにヒドラジンヒドラーを反応させてアミノ化変性させたものである活性水素を有するアミノ基含有ポリマー、および例えば特開昭54-110248号、同昭54-144432号、同昭55-1475623号、同昭57-3850号、同昭57-3857号、同昭62-72742号、同昭58-96643号、同昭60-38468号等に記載されている少なくとも2個のヒドラジン残基を有するヒドラジン誘導体、およびアルド基またはケト基に限定されるカルボニル基を含有するポリマーにこれらヒドラジン誘導体あるいは上記ヒドラジン変性されたアミノ基含有ポリマーを含有せしめることによってアミノ化変性させたものであるアミ

（ア）

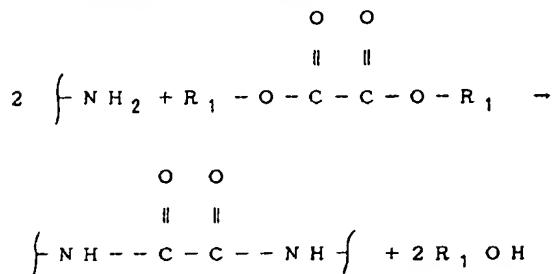
特開平3-244665 (3)

ノ基含有ポリマーである。本発明で使用する（b）
シュウ酸ジアルキルとは一般式（I）



R_1 - O - C - C - O - R₁ …… (I)

(式中、R₁は炭素原子1～8の低級アルキル基よりなる群より選ばれる。)で表示されるシュウ酸ジアルキルであり、これらは、シュウ酸ジメチル、シュウ酸ジエチル、シュウ酸ジプロピル、シュウ酸ジ-1-ソーブロピル、シュウ酸ジ-1-オーブチル、シュウ酸ジ-1-ソーブチル、シュウ酸ジ-2-エチルヘキシル等が挙げられる。本発明の硬化機構は、下記の一般式で表わされる。



R_1 - O - C - C - O - R₁ …… (I)
(式中、R₁は炭素原子1～8の低級アルキル基より成る群より選ばれる。)で表示されるシュウ酸ジアルキルが交換反応し、アミド結合による硬化反応を特徴とする硬化性樹脂組成物を提供することにより、温度、水等の影響を受けず、優れた作業性、反応性を有し、耐薬品性、耐候性、汎用性等に特徴を有する硬化性樹脂組成物を提供できる。更に、この硬化性樹脂組成物は、塗料、接着剤、表面処理剤、成型物、発泡樹脂等多岐にわたる用途に使用され得る。

[実施例]

以下、実施例をあげて本発明の実施の態様を具体的に例示して説明する。本発明はこれらの実施例になんら限定されるものではない。

尚、実施例において部は重量部を示し、%は重量%を示す。

本発明の硬化性樹脂組成物の硬化物物性の特徴を発現するためには、上記硬化機構から明らかのように1級アミノ基の2個につき、一般式（I）であらわされるシュウ酸ジアルキルの1分子と交換反応し、アミド結合にて硬化することが理論硬化であり、これを基準に、以下のモル比で使用できる。

$$\frac{(\text{一般式(I)のモル数})}{(\text{アミノ基モル数})} = 0.1 - 2.0$$

であり、更に好ましくは、0.2～1.0のモル比の範囲である。

[作用]

本発明は、

(a) ヒドラジンヒドロートまたはこれに代表される少なくとも2個のヒドラジン残基を含有するヒドラジン誘導体によって変性されたアミノ基含有ポリマーおよび、

(b) 一般式（I）

参考例 1

攪拌器、還流冷却器、温度計、窒素導入管および滴下ロートを備えた1Lのフラスコにイソアプロパノール450部を仕込み、窒素を導入しつつ80℃に昇温した。アクリルアミド30部、アクリル酸メチル150部、アクリル酸ブチル120部からなる共重合性单量体混合物とブチルセロソルブ150部、アゾビスイソブチロニトリル4.5部からなる開始剤溶液を2時間半にわたって均一に添加した後更に80℃で1時間熟成し重合を終了した。次いでヒドラジンヒドロート30部を添加して同温度にて7時間反応させた後、水蒸気蒸留にてイソアプロパノールを脱イオン水に置換して不揮発分35%のヒドラジト基含有共重合体を得た。

参考例 2

参考例1と同様なフラスコに、脱イオン水180部、アニオン系活性剤(35%水溶液)16.4部を仕込んだ後、脱イオン水200部、アノオ

- (4) -

特開平3-244665 (4)

ン系活性剤(3.5%水溶液)25部、ステレン242部、アクリル酸n-ブチル215部、アクリル酸10部、アクロレイン11部、アクリルアミド10部からなる重合性単量体混合物の10%を添加し、窒素を導入しつつ90℃に昇温した。2.94%過硫酸カリウム水溶液8.5部を添加し重合を開始し、次いで上記重合性単量体混合物の残りと2.94%過硫酸カリウム水溶液76.5部を3時間にわたって均一に添加した。添加終了後、更に90℃で1時間反応成後、28%アンモニア水を添加しPHを9.0に調整し不揮発分50%のエマルジョンを得た。

得られたエマルジョン100部に100%ヒドロジンヒドарат1.5部を添加し、90℃で5時間反応させたアミノ基含有エマルジョンを得た。

参考例 3.

参考例1と同様なフラスコに、アクリル酸メチル172部を仕込み窒素を導入しつつ80℃に昇温した。過酸化ベンゾイル0.48部、ジオキサン

シ400部からなる開始剤溶液を添加し重合を開始し4時間反応させた。反応終了後、ヒドロジンヒドарат80%水溶液50部を仕込み、80℃で2時間反応させた。反応終了後、ヘキサン中に搅拌下に反応物を添加し沈澱物とし、沪別して更にイソプロパノールにて溶解し不揮発分40%のアミノ基含有ポリマーを得た。

参考例 4

参考例1と同様なフラスコに、トルエン400部を仕込み窒素を導入しつつ80℃に昇温した。ジアセトンアクリルアミド100部、アクリル酸n-ブチル200部、ドデシルメルカプタン0.6部からなる重合性単量体混合物とアソビスイソブチロニトリル6.0部、トルエン100部からなる開始剤溶液を2時間にわたって均一に添加した。添加終了後更に85℃で60分間熟成させ、不揮発分35%のカルボニル基含有ポリマーを得た。

参考例 5

参考例1と同様なフラスコに、脱イオン水200部、アニオン系活性剤(3.5%水溶液)16.4部を仕込んだ後、脱イオン水200部、アニオニン系活性剤(3.5%水溶液)25部、ステレン240部、アクリル酸2-エチルヘキシル215部、アクリル酸10部、アクロレイン25部、アクリルアミド10部からなる重合性単量体混合物の10%を添加し、窒素を導入しつつ90℃に昇温した。2.94%過硫酸カリウム水溶液8.5部を添加し重合を開始し、次いで上記重合性単量体混合物の残りと2.94%過硫酸カリウム水溶液76.5部を3時間にわたって均一に添加した。添加終了後、更に90℃で1時間半熟成後、28%アンモニア水を添加しPHを7~8に調整し、不揮発分51.5%のカルボニル基含有エマルジョンを得た。

実施例 1

参考例1で得られたアミノ基含有ポリマー10

0部にシュウ酸ジエチル4.5部を添加し均一に混合した。この混合物を用いて以下示す試験を行なった。結果を表-1に示す。

[塗膜の硬化性試験および評価基準]

(1) 乾燥性：上記混合物をガラス板上に75μmアリケーターにて塗布し、25℃、相対湿度60%においてRC型ドライヤーメーターを用いて指触乾燥および硬化乾燥時間で評価した。

(2) 鉛筆硬度：(1)と同様に塗布して7日間養生後の塗膜の250g荷重における鉛筆の傷付硬度をJIS K-5400に準じて鉛筆引っかき試験機を用いて測定した。

(3) ゲル分率：上記混合物をテフロン板上に適当量塗布して7日間養生後塗膜をはがし取り、ソックスレー抽

~ (100 ~

出器を用いてアセトンで4時間
抽出を行ないゲル分率を測定し
た。

また、上記主剤100部に酸化チタン14部を
添加し充分混合し、更にシュウ酸ジエチル4.5
部を添加し均一に混合して塗料配合物を得た。こ
の配合物を用いて以下に示す試験を行なった。結
果を表-1に示す。

[塗膜の性能試験および評価基準]

(4) 耐候性：上記配合物をステンレス鋼板上
に75μmアプリケーターにて
塗布し、25°C、相対湿度60
%で7日間養生後JIS K-
5400に準じてサンシャイン
型ウェザオメーターで240時
間照射した後の塗膜の状態を観
察した。

[耐変色性]

◎：変化無し

特開平3-244665 (5)

○：僅かに変色

△：少し変色

×：変色

[光沢保持率]

初期光沢からの光沢度の保持率
で表示する。

(5) 耐溶剤性：(4)と同様に塗布した塗膜を
メチルエチルケトンを用いてラ
ビングを行ない、塗膜の変質す
るまでのラビング回数を測定し
た。

実施例 2～4

参考例2～5で得られた共重合体を用いて表-
1に示す混合物および塗料配合物を調製し、実施
例1と同様な試験を行なった。

比較例 1

実施例3のシュウ酸ジエチルをエチレングリコ
ールジグリシルエーテル5.3部添加とする以

外は、実施例1と同様に混合物および塗料配合物
を調製し試験を行なった。結果を表-1に示す。

比較例 2

市販ポリアミドアミンを主剤として、主剤10
0部にエピコート828を122部添加し均一に
混合した。この混合物を用いた以外は実施例1と
同様に試験を行なった。結果を表-1に示す。

また、上記主剤100部に酸化チタン18部と
ガラスビーズを適当量添加して、実施例1と同様
な操作にて塗料配合物を得た。この配合物を用い
た以外は実施例1と同様に試験を行なった。結果
を表-1に示す。

比較例 3

市販アクリルボリオール（水酸基価80mKOH
/g, solid、不揮発分50%、トルエン、酢酸n-ブチル溶液）100部を主剤として、
1,6-ヘキサメチレンジイソシアネートの3量体（NCO
含量16.5%、不揮発分75%、酢酸エチル溶
液）9.6部を添加し、均一に混合して塗料配合
物を得た。この混合物を用いた以外は実施例1と
同様に試験を行なった。結果を表-1に示す。

酸エチル溶液）18部を添加し、均一に混合しトルエンにて希釈した。この混合物を用いた以外は実施例1と同様に試験を行なった。結果を表-1に示す。

また、上記アクリルボリオールをトルエンにて不揮発分40%としたもの100部に酸化チタン30部とガラスビーズを適当量添加して、実施例1と同様な操作にて混合した。これに1,6-ヘキサメチレンジイソシアネートの3量体（NCO含量16.5%、不揮発分75%、酢酸エチル溶液）9.6部を添加し、均一に混合して塗料配合物を得た。この混合物を用いた以外は実施例1と同様に試験を行なった。結果を表-1に示す。

特開平3-244665 (6)

表 一 1

(部)		実 施 例				比 較 例		
		1	2	3	4	1	2	3
アミノ基含有化合物		参考例1	参考例2	APDH*	参考例3	APDH*		
		100	100	8	100	8		
カルボニル基含有ポリマー		—	—	参考例5	参考例4	参考例5		
				100	100	100		
硬化剤	シュウ酸ジエチル	4.5	7.7	3.4	5.1			
	エチレングリコールジ グリシジルテーテル					5.3		
酸化チタン		14	20	20	14	20		
乾燥性 (時間)	指触乾燥	1.0	0.4	0.5	0.5	0.5	1.5	1.5
	硬化乾燥	7	2	2.5	6	4	3	10
鉛筆硬度		H	F	F	H	F	HB	H
ゲル分率(%)		92	94	90	93	88	82	93
耐候性	光沢							
	保持率(%)	95	94	93	96	93	50	96
	耐変色性	◎	◎	◎	◎	○	×	◎
耐溶剤性(回)		110	114	100	118	98	20	97

* APDH: アジピン酸ジヒドラジド

[発明の効果]

本発明の硬化性樹脂組成物は、実施例より明らかな様に、湿度、水等の影響を受けず、優れた作業性、反応性を有し、耐薬品性、耐候性、汎用性等に特徴を有し、これらの特徴を生かした塗料、接着剤、表面処理剤、成型物、発泡樹脂等多岐にわたる用途に使用され得るものである。

特許出願人

日本触媒化学工業株式会社